

COMPOSITE MAGNETIC MATERIAL

Patent Number: JP5036514
Publication date: 1993-02-12
Inventor(s): SUGAYA YASUHIRO; others: 02
Applicant(s): MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
Requested Patent: ☐ JP5036514
Application Number: JP19910187690 19910726
Priority Number(s):
IPC Classification: H01F1/33; H01F1/147; H01F1/34; H01F41/02
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To provide a composite magnetic material with high saturation flux density, high electric resistance and high magnetic permeability which is excellent in high frequency characteristics.

CONSTITUTION: An operation wherein nitrogen atomized alloy powder (with average particle diameter of 30 μ m) having a composition of Fe-Si-Al is soaked into aqueous solution of NiCl₂ and ZnCl₂ and oxidized in the air is repeated to cause ferrite-producing reaction to form a soft magnetic Ni-Zn thin ferrite film. Further Al sputtering is performed in a nitrogen atmosphere to form an insulation film mainly containing AlN on a surface of the powder. B₂O₃ is added by 0.1 vol.%, pressure-molding and hot-pressing is performed to obtain a composite sintered body with high density (relative density of 98 to 99%).

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-36514

(43)公開日 平成5年(1993)2月12日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 1/33		7371-5E		
1/147				
1/34	A	7371-5E		
41/02	D	8019-5E		
		7371-5E		
			H 0 1 F 1/ 14	A
			審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 4 頁)	

(21)出願番号 特願平3-187690

(22)出願日 平成3年(1991)7月26日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 菅谷 康博

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 井上 修

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 釘宮 公一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 池内 寛幸 (外1名)

(54)【発明の名称】 複合磁性材料

(57)【要約】

【目的】 高飽和磁束密度、高電気抵抗、高透磁率である高周波特性の優れた複合磁性材料を提供する。

【構成】 組成がFe-Si-Alである窒素アトマイズ合金粉末（平均粒径 $30\mu\text{m}\phi$ ）を、 NiCl_2 と ZnCl_2 の水溶液に浸し、空气中で酸化させる操作を繰り返してフェライト化反応をおこさせ、軟磁性のNi-Zn フェライト薄膜を形成し、さらに、窒素雰囲気下、Alのスパッタリングを行い、AIN を主成分とする絶縁膜を粉体表面上に形成する。B₂O₃ を0.1 vol.% 加えて、加圧成型し、ホットプレスし、高密度（相対密度98～99%）の複合焼結体を得る。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 磁性金属よりなる母相粒子（第 1 の物質）、高電気抵抗で且つ高透磁率の物質（第 2 の物質）、第 2 の物質とは異なる高電気抵抗の物質（第 3 の物質）の少なくとも 3 種類以上の物質からなる微小粒径複合体よりなり、母相粒子の表面を、第 2 の物質がほぼ覆っており、さらに第 3 の物質が第 2 の物質をほぼ覆っている少なくとも 3 層以上の構造を持ち、且つ前記母相粒子間が前記第 2 の物質ならびに前記第 3 の物質によりほぼ隔離されてなる複合磁性材料。

【請求項 2】 第 1 の物質が Fe 系金属磁性体、第 2 の物質がフェライトよりなる請求項 1 に記載の複合材料。

【請求項 3】 磁性金属よりなる母相粒子（第 1 の物質）、高電気抵抗の物質（第 3 の物質）、第 3 の物質とは異なる高電気抵抗で且つ高透磁率の物質（第 2 の物質）の少なくとも 3 種類以上の物質からなる微小粒径複合体よりなり、母相粒子の表面を、第 3 の物質がほぼ覆っており、さらに第 2 の物質が第 3 の物質をほぼ覆っている少なくとも 3 層以上の構造を持ち、且つ前記母相粒子間が前記第 3 の物質ならびに前記第 2 の物質によりほぼ隔離されてなる複合磁性材料。

【請求項 4】 第 1 の物質が Fe 系金属磁性体、第 3 の物質がフェライトよりなる請求項 3 に記載の複合材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、トランスをはじめ磁気記録ヘッド等磁気回路を利用する電子部品、電子機器等に有効に使用できる複合磁性材料に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、電子部品、電子機器に使用する磁性材料として、高周波領域で、高透磁率が必要な場合は、高電気抵抗のフェライトを使用していた。しかし、フェライトは飽和磁束密度が金属磁性体の約 $1/2$ と小さいものしか得られなかった。

【0003】一方、磁性金属と非磁性の絶縁材料を複合した材料で、金属磁性体の持つ高飽和磁束密度で且つ高電気抵抗の磁性材料が開発されているが、透磁率は十分な値が得られていない。また、非磁性の絶縁材料の代わりに高電気抵抗の磁性体を用いて、全体の透磁率を向上させようとする試みも行われているが、この場合は十分な電気抵抗が得にくく、渦電流損失その他の損失が大きくなり、良好な高周波特性を有する磁性材料が得られていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来の、磁性金属と非磁性の絶縁材料では、高電気抵抗を得るため、磁性金属材料部分を、数 100nm から数 μm 以上の厚さの高電気抵抗の物質の膜によって覆い、磁性金属部分を不連続体のような構造にしていた。そのため複合体内部を通る磁束が非磁性の絶縁体により随所で遮断されるため、そ

2

の複合体の透磁率も著しく低下するという問題があった。一方、磁性金属と高電気抵抗の磁性体の複合材料では、十分な電気抵抗が得られない問題があった。

【0005】本発明は、上記課題を解決するために、高飽和磁束密度で高電気抵抗且つ高透磁率を有する優れた特性を有する複合磁性材料を提供する事を目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明の第 1 の発明の複合磁性材料は、磁性金属よりなる母相粒子（第 1 の物質）、高電気抵抗で且つ高透磁率の物質（第 2 の物質）、第 2 の物質とは異なる高電気抵抗の物質（第 3 の物質）の少なくとも 3 種類以上の物質からなる微小粒径複合体よりなり、母相粒子の表面を、第 2 の物質がほぼ覆っており、さらに第 3 の物質が第 2 の物質をほぼ覆っている少なくとも 3 層以上の構造を持ち、且つ前記母相粒子間が前記第 2 の物質ならびに前記第 3 の物質によりほぼ隔離されてなる複合磁性材料である。

【0007】前記構成においては、第 1 の物質が Fe 系金属磁性体、第 2 の物質がフェライトよりなる事が好ましい。また、本発明の第 2 の発明の複合磁性材料は、磁性金属よりなる母相粒子（第 1 の物質）、高電気抵抗の物質（第 3 の物質）、第 3 の物質とは異なる高電気抵抗で且つ高透磁率の物質（第 2 の物質）の少なくとも 3 種類以上の物質からなる微小粒径複合体よりなり、母相粒子の表面を、第 3 の物質がほぼ覆っており、さらに第 2 の物質が第 3 の物質をほぼ覆っている少なくとも 3 層以上の構造を持ち、且つ前記母相粒子間が前記第 3 の物質ならびに前記第 2 の物質によりほぼ隔離されてなる複合磁性材料である。

【0008】前記構成においては、第 1 の物質が Fe 系金属磁性体、第 3 の物質がフェライトよりなる事が好ましい。

【0009】

【作用】本発明の第 1 の発明の複合磁性材料は、磁性金属よりなる母相粒子（第 1 の物質）、高電気抵抗で且つ高透磁率の物質（第 2 の物質）、第 2 の物質とは異なる高電気抵抗の物質（第 3 の物質）の少なくとも 3 種類以上の物質からなる微小粒径複合体よりなり、母相粒子の表面を、第 2 の物質がほぼ覆っており、さらに第 3 の物質が第 2 の物質をほぼ覆っている少なくとも 3 層以上の構造を持ち、且つ前記母相粒子間が前記第 2 の物質ならびに前記第 3 の物質によりほぼ隔離された焼結体からなる構造を有しているので、非磁性の層の膜厚を薄くすることができ、従って高電気抵抗の複合磁性体であって、且つ高飽和磁束密度、高透磁率の磁性材料が得ることができる。

【0010】前記構成において、第 1 の物質が Fe 系金属磁性体、第 2 の物質がフェライトよりなる好ましい態様とすることにより、高電気抵抗の複合磁性体であっ

て、且つ高飽和磁束密度、高透磁率の磁性材料を容易に提供することができる。

【0011】また、本発明の第2の発明の複合磁性材料は、磁性金属よりなる母相粒子（第1の物質）、高電気抵抗の物質（第3の物質）、第3の物質とは異なる高電気抵抗で且つ高透磁率の物質（第2の物質）の少なくとも3種類以上の物質からなる微小粒径複合体よりなり、母相粒子の表面を、第3の物質がほぼ覆っており、さらに第2の物質が第3の物質をほぼ覆っている少なくとも3層以上の構造を持ち、且つ前記母相粒子間が前記第3の物質ならびに前記第2の物質によりほぼ隔離された焼結体からなる構造を有しているので、非磁性の層の膜厚を薄くすることができ、従って高電気抵抗の複合磁性体であって、且つ高飽和磁束密度、高透磁率の磁性材料が得ることができる。

【0012】前記構成においては、第1の物質がFe系金属磁性体、第3の物質がフェライトよりなる好ましい状態とすることにより、高電気抵抗の複合磁性体であって、且つ高飽和磁束密度、高透磁率の磁性材料を容易に提供することができる。

【0013】

【実施例】母相粒子（第1の物質）としては、高飽和磁束密度である特性を有する磁性金属または合金、例えば、Fe、Fe-Al、Fe-Si、Fe-Si-Al、Fe-Si-Al-Ni、Fe-Ni、Fe-Ni-Mo等のFe系磁性材料が望ましい。

【0014】これらの母相粒子（第1の物質）の粒子径は、通常2～50μm程度のものが好ましく用いられる。高電気抵抗で且つ高透磁率の物質（第2の物質）としては、例えば、電気抵抗率が $10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ のオーダー以上で、比透磁率が10以上のものが好ましく、より具体的には、Ni-Zn フェライト、Mn-Zn フェライト等が挙げられる。

【0015】本発明の複合磁性材料を構成する場合の第2の物質の膜厚は例えば、20～1000nm程度が好ましい。絶縁性の高電気抵抗を有する物質（第3の物質）としては、Al-O、Si-O、Al-N等の材料が挙げられる。絶縁層の構成としては、例えばAl-OとAl-Nの2種類からなる膜も考えられ、この場合は合計4種類の物質からなる複合体のうち、2種類の物質が第3の物質と同じ機能をするようになる。

【0016】前記第3の物質の電気抵抗率は例えば、 $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ のオーダー以上のものを用いるのが好ましく、また、本発明の複合磁性材料を構成する場合の第3の物質の膜厚は例えば、2～30nm程度が好ましい。

【0017】なお、焼結時に添加物として液相として働きうる第3の物質と同じ機能を発揮する B_2O_3 、 Bi_2O_3 等を加えることも高電気抵抗の焼結体を得るうえで有用である。

【0018】前記、第1、第2、第3の物質からなる3層以上の複合体粉末を所定の形状に成型、焼結するに

は、用いる各物質の種類や用途、目的などによって異なるので明確に規定しかたいが、通常200～800kg/cm²程度で、加圧成型して、この成型体を通常600～1200℃、300～2000kg/cm²程度で、およそ5分～10時間程度ホットプレスする等の手段で焼結体とすることができる。

【0019】以下、具体的な実施例をあげて本発明をより詳細に説明する。

実施例1

10 磁性材料として、高透磁率（ $\mu > 2000$ at 1[MHz]）、高飽和磁束密度（ $B_s > \text{約} 1$ [T]）で高電気抵抗の磁性材料を得ることを目的として以下の実験を行った。

【0020】組成が84wt%Fe-10wt%Si-6wt%Alである窒素アトマイズ合金粉末（平均粒径30μmφ）を、 $\text{ph} = 7 \sim 8$ に調整した70℃の NiCl_2 と ZnCl_2 の水溶液に浸し、反応させた。

20 【0021】溶液中では前記粉末に金属イオンを吸着させ、次に空气中で酸化させてフェライト化反応をおこさせた。この2つの反応をおよそ1～2分間隔で50～60回交互に起こし、厚さ約500nmの軟磁性のNi-Zn フェライト薄膜を形成させた。これが高透磁率の物質（第2の物質）の膜に対応する。

【0022】なお、厚さ約500nmのNi-Zn フェライト薄膜それ自体の磁気特性、及び電気特性をガラス基盤上に形成した薄膜により評価した。その結果、特性は飽和磁束密度 $B_s = 3000$ [G]、透磁率 $\mu = 121$ (at 1[MHz])、電気抵抗 $\rho = 10^5 \sim 10^6$ [Ωcm]であった。

30 【0023】さらに、絶縁膜を形成するために窒素雰囲気下、5分でAlをターゲットとしてスパッタリングを行い、AlNを主成分とする厚さ数nmの絶縁膜を粉体表面上に形成した。

【0024】この複合Fe-Si-Al合金粉体に対して、添加物として B_2O_3 を0.1 vol.%加えた後、500kg/cm²で加圧して、成型体を作製後、1000℃、2時間、500kg/cm²（ N_2 中）の圧力でホットプレスし、高密度（相対密度98～99%）の複合焼結体を作製した。

40 【0025】この複合材料の磁気特性を表1に示す。非磁性層であるAlN層及び B_2O_3 層の膜厚が6nmと薄く且つ、電気抵抗は $\rho > 10^8$ [Ωcm]と高いため、高周波数域における透磁率は高い値（ $\mu = 2008$ (at 1[MHz])）を示し目的とする磁性材料が得られた。

【0026】実施例2

磁性材料として、実施例1と同様に、高透磁率（ $\mu > 2000$ at 1[MHz]）で飽和磁束密度が $B_s > \text{約} 1$ [T]の高電気抵抗の磁性材料を得ることを目的として、皮膜の構造を変えた場合の実験を以下行った。

50 【0027】組成が84wt%Fe-10wt%Si-6wt%Alである窒素アトマイズ合金粉末（平均粒径30μmφ）に対して、窒素雰囲気下、900℃、0.5時間熱処理を行い、膜厚6nmの絶縁膜を形成した。さらにその粉体を、高透磁率の物質

の膜で覆うために、実施例1と同様に、 $\text{ph}=7$ から8 に調整した 70°C の NiCl_2 と ZnCl_2 の水溶液に浸し反応させた。

【0028】溶液中では粉末に金属イオンを吸着させ、次に空气中で酸化させてフェライト化反応をおこさせる。この2つの反応を交互に起こし、厚さ約500nmの軟磁性のNi-Zn フェライト薄膜を形成させた。

【0029】今回の3層構造（高透磁率の物質の膜が絶縁層を覆う構造）を持つ複合Fe-Si-Al合金粉体に対して、実施例1と同様のホットプレス条件で高密度の複合焼結体を作製した。

【0030】表1に、この複合材料の磁気特性を示す。飽和磁束密度は1[T]、透磁率は $\mu=2101$ (at1MHz)、電気抵抗は $\rho=3.2 \times 10^7 [\Omega\text{cm}]$ の値を示し、高周波領域でも実施例1と同様に高透磁率である磁性材料が得られた。

【0031】実施例1及び2の複合磁性材料が従来の複合磁性材料（2層構造からなる粉体の焼結体）に対して優れていることを示すため、比較例を以下に示す。

比較例1

組成が84wt%Fe-10wt%Si-6wt%Alである窒素アトマイズ合金粉末（平均粒径 $30\mu\text{m}\phi$ ）を、 $\text{ph}=7$ から8 に調整した 70°C の NiCl_2 と ZnCl_2 の水溶液に浸し、反応させた。

【0032】溶液中では粉末に金属イオンを吸着させ、次に空气中で酸化させてフェライト化反応をおこさせる。この2つの反応を交互に起こし、厚さ約500nmの軟磁性のNi-Zn フェライト薄膜を形成させた。これが高透磁率の物質の膜に対応する。

【0033】この2層構造を持つ磁性粉体を500 kg/*

* cm^2 で加圧して、成型体を作製後、 1000°C 、2時間、500 kg/ cm^2 (N_2 中)の圧力でホットプレスし、高密度（相対密度98~99%）の複合焼結体を作製した。

【0034】この複合材料の磁気特性を実施例と同様に表1に示す。飽和磁束密度は1[T]、透磁率は $\mu=2340$ (at100Hz)、 $\mu=1241$ (at1MHz)、電気抵抗は $\rho=2.8 [\Omega\text{cm}]$ の値を示した。電気抵抗に関して十分な高電気抵抗の値が得られなかったため、高周波領域で透磁率が低下していることがわかる。

【0035】なお、この比較例に対して、実施例1と同様に B_2O_3 を0.1 vol.% 添加したのちホットプレス焼結させた場合、焼結体の電気抵抗は $\rho=4.1 [\Omega\text{cm}]$ の値を示し十分な値は得られなかった。

【0036】比較例2

組成が84wt%Fe-10wt%Si-6wt%Alである窒素アトマイズ合金粉末（平均粒径 $30\mu\text{m}\phi$ ）に対して、窒素雰囲気下、 900°C 、2.5 時間熱処理を行い、膜厚11nmの絶縁膜を形成した。

【0037】この2層構造を持つ複合Fe-Si-Al合金粉体に対して、比較例1と同様のホットプレス条件で高密度の複合焼結体を作製した。この複合材料の磁気特性を表1に示す。飽和磁束密度は1[T]、透磁率は $\mu=1322$ (at100Hz)、 $\mu=844$ (at1MHz)、電気抵抗は $\rho=3.2 \times 10^{-1} [\Omega\text{cm}]$ の値を示した。高透磁率を得るために必要な膜厚は、10nm以下のレベルであり、単にその膜厚で覆われた粉体を焼結しても、高電気抵抗が得られず、高周波領域で急激に透磁率が低下していることがわかる。

【0038】

【表1】

	Bs [T]	$\rho [\Omega\text{cm}]$	μ (at100Hz)	μ (at1MHz)
実施例1	1.02	8.9×10^8	2074	2008
実施例2	1.01	3.2×10^7	2165	2101
比較例1	1.02	2.8	2340	1241
比較例2	1.03	3.2×10^{-1}	1322	844

【0039】

【発明の効果】本発明の複合磁性材料は、高電気抵抗の複合磁性体であって、且つ高飽和磁束密度、高透磁率の磁性材料とすることができ、高周波特性の優れた磁性材料を提供できる。

【0040】また、第1の物質がFe系金属磁性体、第2の物質がフェライトよりなる好ましい態様とすることにより、高電気抵抗の複合磁性体であって、且つ高飽和磁束密度、高透磁率の高周波特性の優れた磁性材料を容易に提供する事ができる。

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-47541

(43)公開日 平成5年(1993)2月26日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 1/22		7371-5E		
1/147				
1/34	A	7371-5E		
	B	7371-5E		
		7371-5E		
			H 0 1 F 1/ 14	A

審査請求 未請求 請求項の数8(全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-233910

(22)出願日 平成3年(1991)8月21日

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 茂呂 英治

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 宮内 泰治

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

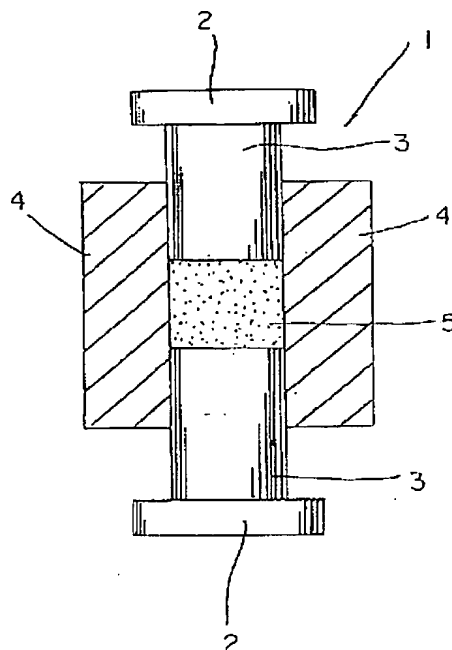
(74)代理人 弁理士 石井 陽一 (外1名)

(54)【発明の名称】 磁性コアの製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 好ましくは、メカノフュージョンにより、軟磁性金属粒子上に高抵抗軟磁性物質の被覆を有するコート粒子を作製し、例えば型枠4、パンチ3、3間にて、電極2、2を用いて通電してプラズマを発生させ、その後さらに通電してプラズマ活性化焼結して複合軟磁性材料を得る。この際、複合軟磁性材料の構成要素である高抵抗軟磁性物質の組成を変化させたり、その粒子径や被覆厚を変化させたりする。

【効果】 高飽和磁束密度、高透磁率、高電気抵抗のコアが得られるとともに、コアの用途により、必要とする任意のコアロス値とすることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 軟磁性金属粒子と、高抵抗軟磁性物質とをプラズマ活性化焼結した複合軟磁性材料製の磁性コアを製造する方法において、

前記高抵抗軟磁性物質の組成を変更して、コアロスを所望の値とすることを特徴とする磁性コアの製造方法。

【請求項 2】 軟磁性金属粒子と、高抵抗軟磁性物質の粒子とをプラズマ活性化焼結するか、軟磁性金属粒子に高抵抗軟磁性物質を被覆してプラズマ活性化焼結して複合軟磁性材料製の磁性コアを製造する方法において、
10 前記高抵抗軟磁性物質の粒子径および／または被覆厚さを変更してコアロスを所望の値とすることを特徴とする磁性コアの製造方法。

【請求項 3】 高抵抗軟磁性物質の組成を変更して、コアロスを所望の値とする請求項 2 に記載の磁性コアの製造方法。

【請求項 4】 前記軟磁性金属粒子に、前記高抵抗軟磁性物質を被覆し、プラズマ活性化焼結する請求項 1 または 3 に記載の磁性コアの製造方法。

【請求項 5】 前記軟磁性金属粒子の平均粒径が 5 ～ 1
0 0 μm である請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の磁性コアの製造方法。

【請求項 6】 前記高抵抗軟磁性物質の被覆の厚さが、0.02 ～ 10 μm である請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の磁性コアの製造方法。

【請求項 7】 前記被覆は、粒子間に機械的エネルギーを加えるメカノフュージョンによって施される請求項 4 ないし 6 のいずれかに記載の磁性コアの製造方法。

【請求項 8】 非磁性金属酸化物を介在させた状態で、前記軟磁性金属粒子と前記高抵抗軟磁性物質とをプラズマ活性化焼結する請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の磁性コアの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、複合軟磁性材料による磁性コアの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】磁心等の軟磁性材料として、センダスト、パーマロイ等の金属軟磁性材料やフェライト等の金属酸化物軟磁性材料が知られている。

【0003】金属軟磁性材料は、高い飽和磁束密度と高い透磁率とを有するが、電気抵抗率が低いため、高周波数領域では渦電流損失等によるコアロスが大きく、コアロスが増大する。このため、高周波数領域での使用が困難である。

【0004】また、金属酸化物軟磁性材料は、金属軟磁性材料に比べ電気抵抗率が高いため、高周波数領域にて渦電流損失が小さく、コアロスは比較的小さい。しかし、金属酸化物軟磁性材料は、飽和磁束密度が不十分である。

【0005】このような事情から、金属軟磁性材料および金属酸化物軟磁性材料の両者の欠点を解消した軟磁性材料として、飽和磁束密度および透磁率が高く、かつ電気抵抗率が高い複合軟磁性材料が提案されている。

【0006】例えば、特開昭 53-91397 号公報には、金属磁性材料の表面に高透磁率金属酸化物の被膜を形成した高透磁率材料、特開昭 58-164753 号公報には、酸化物磁性材料の粉末と Fe-Ni 系合金からなる金属磁性材料の粉末とを混合し、成形した複合磁性材料、特開昭 64-13705 号公報には、平均粒径が 1 ～ 5 μm の軟磁性金属磁性粉体と、軟磁性フェライトとを含み、前記金属磁性粉体の粒子間に軟磁性フェライトが充填された状態とすることにより、前記金属磁性粉体の粒子を相互に独立させ、かつ前記軟磁性フェライト部分は連続体とするとともに、飽和磁束密度 Bs を 6.5 ～ 20 kG とした高磁束密度複合磁性材料が、開示されている。

【0007】これら各公報に記載されているものを含め、従来の複合軟磁性材料の焼結方法としては、ホットプレス焼結法、真空焼結法、雰囲気焼結法等の常圧焼結法等を使用している。そして、焼結温度は通常 900 ～ 1200 °C 程度であり、焼結時間は通常 1 時間以上必要とされる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかし、高温で 1 時間以上保持すると、金属軟磁性材料は、金属酸化物軟磁性材料の酸素によって酸化され、一方金属酸化物軟磁性材料は、還元されてしまう。この場合、例えば、還元性雰囲気中にて焼結を行なっても同様である。

【0009】このため、金属軟磁性材料および金属酸化物軟磁性材料それぞれの特徴が失われ、飽和磁束密度および透磁率が高く、かつ電気抵抗率が高い複合軟磁性材料が実現できない。

【0010】そこで、本発明者らは、先に特願平 3-126850 号において、軟磁性金属粒子と、高抵抗軟磁性物質とをプラズマ活性化焼結した複合軟磁性材料を提案している。

【0011】より詳細には、軟磁性金属粒子に高抵抗の軟磁性物質を被覆した後、このコート粒子の集合体をプラズマ中におく。この場合、放電によって発生したガスイオンおよび電子等の荷電粒子は、コート粒子間の接触部を衝撃して浄化する。また、接触部における物質の蒸発も作用して、コート粒子表面には強い衝撃圧が加えられる。このため、コート粒子の高抵抗軟磁性物質の内部エネルギーが増加し、活性化する。

【0012】従って、焼結時間が短縮し、例えば、5 分間程度で十分に焼結することができる。この結果、軟磁性金属粒子の酸化および高抵抗軟磁性物質の還元を防止でき、飽和磁束密度および透磁率が高く、しかも電気抵抗率が比較的高い複合軟磁性材料が実現する。

【0013】しかし、コアロスの点で未だ不十分である。より具体的には、コアロスが大き過ぎ、ノイズフィルタのノーマルモードチョークコイル用コア等には適用可能であるが、コモンモードチョークコイルやトランス等のコアなどには適用できない。すなわち、コアロスの小さいものから大きいものまで、用途に応じて自在にコアロスの値を制御することができないという欠点がある。

【0014】本発明の目的は、コアロスの値を自在に制御でき、かつ飽和磁束密度や透磁率の高い磁性コアの製造方法を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(8)の本発明によって達成される。

(1) 軟磁性金属粒子と、高抵抗軟磁性物質とをプラズマ活性化焼結した複合軟磁性材料製の磁性コアを製造する方法において、前記高抵抗軟磁性物質の組成を変更して、コアロスを所望の値とすることを特徴とする磁性コアの製造方法。

【0016】(2) 軟磁性金属粒子と、高抵抗軟磁性物質の粒子とをプラズマ活性化焼結するか、軟磁性金属粒子に高抵抗軟磁性物質を被覆してプラズマ活性化焼結して複合軟磁性材料製の磁性コアを製造する方法において、前記高抵抗軟磁性物質の粒子径および/または被覆厚さを変更してコアロスを所望の値とすることを特徴とする磁性コアの製造方法。

【0017】(3) 高抵抗軟磁性物質の組成を変更して、コアロスを所望の値とする上記(2)に記載の磁性コアの製造方法。

【0018】(4) 前記軟磁性金属粒子に、前記高抵抗軟磁性物質を被覆し、プラズマ活性化焼結する上記

(1)または(3)に記載の磁性コアの製造方法。

【0019】(5) 前記軟磁性金属粒子の平均粒径が5～100 μm である上記(1)ないし(4)のいずれかに記載の磁性コアの製造方法。

【0020】(6) 前記高抵抗軟磁性物質の被覆の厚さが、0.02～10 μm である上記(1)ないし(4)のいずれかに記載の磁性コアの製造方法。

【0021】(7) 前記被覆は、粒子間に機械的エネルギーを加えるメカノフュージョンによって施される上記(4)ないし(6)のいずれかに記載の磁性コアの製造方法。

【0022】(8) 非磁性金属酸化物を介在させた状態で、前記軟磁性金属粒子と前記高抵抗軟磁性物質とをプラズマ活性化焼結する上記(1)ないし(7)のいずれかに記載の磁性コアの製造方法。

【0023】

【作用】本発明では軟磁性金属粒子と高抵抗軟磁性物質とをプラズマ活性化焼結した複合軟磁性材料の磁性コアを得るに際し、高抵抗軟磁性物質の組成を変え、あるいは

はこれに加え、またこれにかえ、用いる高抵抗軟磁性物質の粒子径や被覆厚さを変化させる。高抵抗軟磁性材料の組成と、軟磁性金属粒子の粒子径等を変化させることにより、渦電流損失が変化し、所望の値のコアロスが得られる。

【0024】

【具体的構成】以下本発明の具体的構成を詳細に説明する。

【0025】本発明においては、軟磁性金属粒子に、好ましくは高抵抗軟磁性物質を被覆した後、プラズマ活性化焼結して磁性コアを製造する。

【0026】本発明で用いる高抵抗軟磁性物質は、高抵抗のもので、しかも焼結によって軟磁気特性が向上するものであれば特に制限はない。ここに、高抵抗とは、バルク体で測定した電気抵抗率 ρ が $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度以上のことである。なお、 ρ が $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満では高周波数領域でのコアロスが大となる。

【0027】このような高抵抗軟磁性物質としては、各種軟磁性フェライトや窒化鉄が好ましい。そして、軟磁性フェライトとしては、例えば、Liフェライト、Mn-Znフェライト、Mn-Mgフェライト、Ni-Znフェライト、Cu-Znフェライト、Ni-Cu-Znフェライト、Mn-Mg-Cuフェライト、Mg-Znフェライト等が挙げられる。このうち、高周波数特性が高い点では、Ni-Znフェライト、Ni-Cu-Znフェライト等のNi系フェライトが好ましい。なお、各種軟磁性フェライトや窒化鉄等の高抵抗軟磁性物質は、通常1種のみ用いられるが、場合によっては2種以上併用してもよい。

【0028】本発明においては、所望のコアロス値とするために、この高抵抗軟磁性物質の組成を選択して磁性コアを製造する。上記に列挙した軟磁性フェライトのうち、Mn-Znフェライトでは、25kHz、0.1mTで500～2000kW/m³程度が得られる。また、Mg-Znフェライトでは、25kHz、0.1mTで150～2000kW/m³程度のコアロスが得られる。そして、Ni-Znフェライトや、Ni-Cu-Znフェライトでは25kHz、0.1mTで300～2000kW/m³程度のコアロスが得られる。表1に各主高抵抗軟磁性物質の組成を変えた場合に得られるコアロスの範囲を示す。

【0029】なお、表1においては、波線の前後の組成量比と、コアロス値とが対応している。このように、一般にMg-ZnフェライトやNi-Znフェライトでは、鉄過剰組成となるほどコアロスが減少する。

【0030】

【表1】

表 1

高抵抗軟磁性物質	組成 (モル%)	25 kHz, 0.1 mT コアロス (kW/m ³)
Mn-Znフェライト	MnO ₂₄ ~35 ZnO ₂₂ ~10	500~2000
Mg-Znフェライト	MgO ₁₈ ~25 ZnO ₁₉ ~25	150~2000
Ni-Znフェライト	NiO ₁₈ ~24 ZnO ₁₉ ~25	300~2000
Ni-Cu-Znフェライト	NiO ₇ ~16 CuO ₁₀ ~15 ZnO ₂₅ ~20	300~2000

【0031】用いる高抵抗軟磁性物質原料の平均粒径は、0.01~2 μ mが好ましい。前記範囲未満では製造コストが高くなり、しかも粉体が非常に取扱にくく、成形が困難となってくる。前記範囲をこえると金属粒子を被覆する場合、膜厚のコントロールが困難である。また、磁気特性は、バルク焼結体で測定した値で、飽和磁束密度Bsが2~6kG、保磁力Hcが0.1~50e、周波数100kHzでの初透磁率 μ_i が1000~10000、電気抵抗率 ρ が $10^2 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 特に $10^5 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ であることが好ましい。

【0032】本発明では、上記範囲内において、高抵抗

軟磁性物質の粒径、特に平均粒径をかえたり、後述の範囲内で被覆厚をかえることで、コアロス値を変化させる。粒径ないし被覆厚を小さくすると、一般にコアロス値は小さくなり、2倍~10倍程度の変化比を得ることができる。

【0033】このような高抵抗軟磁性物質で好ましくは被覆される金属粒子の材質は、軟磁性金属であれば特に制限がない。そして、金属単体でも合金でもよく、あるいは、これらを併用してもよい。なお、軟磁性金属とは、バルク状態での保磁力Hcが0.50e程度以下の金属である。

【0034】好適に用いられる金属としては、遷移金属または遷移金属を1種以上含む合金であり、例えば、センダスト等のFe-Al-Si系合金、スーパーセンダスト等のFe-Al-Si-Ni系合金、SOFMAX等のFe-Co-Si系合金、Fe-Si系合金、パーマロイ、スーパーマロイ等のFe-Ni系合金、パーメンジュール等のFe-Co系合金、ケイ素鉄、Fe₂B、Co₃B、YFe、HfFe₂、FeBe₂、Fe₃Ge、Fe₃P、Fe-Co-P系合金、Fe-Ni-P系合金等が挙げられる。

【0035】そして、これらの軟磁性金属粒子の磁気特性は、バルク体で測定した値で、飽和磁束密度Bsが7~17kG、保磁力Hcが0.002~0.40e、直流での初透磁率 μ_i が10000~100000であることが好ましい。

【0036】このような金属や合金を用いることにより、高い飽和磁束密度等の優れた軟磁気特性が得られる。

【0037】また、用いられる軟磁性金属粒子の平均粒径は、5~100 μ mが好ましい。前記範囲未満では金属が酸化しやすいため、磁気特性が劣化しやすい。前記範囲をこえると金属粒子内での渦電流損失が大きくなり、高周波数領域で透磁率の低下が大きくなる。なお、平均粒径は、レーザ散乱法によって測定した粒径のヒストグラム中、粒径の小さい方からの粒子の重量が、総重量の50%に達する50%粒径D₅₀である。このような軟磁性金属粒子の粒径、特にその平均粒径を変化させてもコアロスは変化する。

【0038】本発明ではこれらの軟磁性金属粒子と高抵抗軟磁性物質とを互いに混合してプラズマ活性化焼結してもよいが、予め軟磁性金属粒子に高抵抗軟磁性物質を被覆してプラズマ活性化焼結をすることが好ましい。軟磁性金属粒子に、高抵抗軟磁性物質を被覆する方法には特に制限がなく、例えば、メカノフュージョン、無電解メッキ、共沈法、MO-CVD法等はいずれも使用可能である。

【0039】これらのうち、被覆条件や、粒子の形状等を制御でき、作業が用意であり、しかも均質かつ均一な連続膜が被覆でき、膜厚のコントロールが容易な点で、

メカノフュージョンが好適である。メカノフュージョンにて被覆を行なう場合、粒子状の軟磁性フェライトは、例えば共沈法にて製造すればよい。

【0040】この場合、メカノフュージョンとは、複数の異なる素材粒子間に、所定の機械的エネルギー、特に機械的歪力を加えてメカノケミカル的な反応を起こさせる技術のことである。

【0041】このような機械的な歪力を印加する装置としては、例えば、特開昭63-42728号公報等に記載されているような粉粒体処理装置があり、具体的には、ホソカワミクロン社製のメカノフュージョンシステムや奈良機械製作所社製ハイブリダイゼーションシステム等が好適である。

【0042】これらのメカノフュージョン被覆装置7は、例えば図2に示されるように、粉体を入れたケーシング8を高速回転させて、粉体層6をその内周面81に形成するとともに、摩擦片91、かき取り片95をケーシング4と相対回転させ、ケーシング8の内周面81にて、粉体層6に、摩擦片91により圧縮や摩擦をかけ、同時にかき取り片95により、かき取りや分散や攪拌を行なうものである。

【0043】この場合、上記の装置にて、混合時間は20～40分程度、ケーシング8の回転数は800～2000rpm程度、温度は15～70℃程度とし、その他の条件は通常のものとするればよい。

【0044】軟磁性金属粒子の表面を被覆する高抵抗軟磁性物質層の被覆厚みは通常0.02～10μm、好ましくは0.1～5μm程度とする。そして、この被覆厚みを管理することによって、前述のとおりコアロスを制御する。この場合、前記のとおり、被覆厚を小さくするほどコアロスが減少し、10倍程度までの変化比が得られる。

【0045】上記の軟磁性金属粒子と、高抵抗軟磁性物質の間には非磁性金属酸化物を介在させることが好ましい。

【0046】後述のプラズマ活性化焼結に際して、軟磁性金属粒子と金属酸化物等の高抵抗軟磁性物質との反応は抑えられるが、完全には反応を抑えることができない。例えばセンダストとフェライトでは、反応の結果Al₂O₃等が生成する。そして、この反応によってコアロスが増大する。そこで軟磁性金属粒子に予め非磁性金属酸化物を好ましくは被覆し、この軟磁性金属粒子と高抵抗軟磁性物質とをプラズマ活性化焼結することにより、軟磁性金属材料と、高抵抗軟磁性物質との反応をより一層抑え、コアロスを小さくする。特に、コアロスが小さいコアが必要とされる場合は、非磁性金属酸化物を介在させると有利である。

【0047】用いる非磁性金属酸化物としては、軟磁性金属粒子と高抵抗軟磁性物質の反応を抑えることができるものならば種々のものが使用可能であるが、600～

1000℃での酸化物生成自由エネルギーが850kJ/mol以下のものが好ましい。このような非磁性金属酸化物としてはγ-Al₂O₃、Y₂O₃、MgO、ZrO₂、CaO、TiO₂等、特にα-Al₂O₃、Y₂O₃が好ましい。

【0048】また、非磁性金属酸化物の被覆厚は0.02～1μmとすることが好ましい。非磁性金属酸化物被覆が薄すぎるとその実効がなくなってくる。また厚すぎると磁気特性が低下してくる。

【0049】軟磁性金属粒子に、このような非磁性金属酸化物を被覆する方法には特に制限はなく、メカノフュージョン、無電解メッキ、共沈法、Mo-CVD法、スパッタリング、蒸着等はいずれも使用可能であるが、特に前述のメカノフュージョンが好ましい。

【0050】なお、用いる非金属酸化物粒子の平均粒径は、0.02～1μm程度であることが好ましい。

【0051】本発明では、好ましくは非磁性金属酸化物を介在させたこれらコート粒子を用い、プラズマ活性化焼結を行なって、軟磁性金属粒子間ないし表面に、前記高抵抗軟磁性物質の介在層を形成し、本発明の複合軟磁性材料を得る。

【0052】プラズマ活性化焼結では、軟磁性金属粒子に高抵抗軟磁性物質を被覆したコート粒子の集合体をプラズマ中におき、コート粒子を活性化させた後、焼結を行なう。

【0053】この場合、プラズマ発生方式、用いるプラズマ活性化焼結装置等に特に制限はないが、好適例として、第1図に示されるプラズマ活性化焼結装置1を用いて説明する。

【0054】まず、装置1の型枠4内のパンチ3、3間に、前記のコート粒子5を入れる。次いでパンチ3、3にてプレスし、真空中にて、電極2、2間に電流を流してプラズマを発生させた後、通電電流を流して焼結する。なお、プラズマ発生電流には、通常、パルス幅20×10⁻³～900×10⁻³秒程度のパルス電流を使用する。

【0055】より詳細なメカニズムは下記のとおりである。

【0056】電極2、2間に印加したパルス電圧が所定の値に達すると電極とコート粒子の接触面およびコート粒子相互の接触面は絶縁破壊を起こし放電を行なう。このときコート粒子は、陰極から飛び出した電子と、陽極で発生したイオン衝撃とによって表面は十分に浄化される。また、スパークによる放電衝撃圧力が粒子に加わる。そして、この放電衝撃圧力は粒子に歪を与え、原子の拡散速度を助長する。

【0057】後続の通電電流によるジュール熱は、接点を中心に広がり、コート粒子の高抵抗軟磁性物質を塑性変形しやすくする。特に、接触部の原子は活性化され移動しやすい状態にあるため、コート粒子に200～5

0.0 kg/cm²程度の圧力を加えただけで粒子間隙は接近し、原子は拡散を始める。

【0058】また、電界が存在するため、金属イオンは電気的にも容易に移動する。

【0059】この結果焼結時間が短縮化し、軟磁性金属粒子の酸化および高抵抗軟磁性物質の還元を防止できる。

【0060】このようなプラズマ活性化焼結における諸条件は、通常下記のとおりである。

プレス圧力：200～2500 kg/cm²程度

プラズマ発生時間：1～3分程度

プラズマ雰囲気：10⁻³～10⁻⁵Torr

【0061】

焼結時の最高温度：600～1200℃程度

最高温度での保持時間：1～10分程度

通電電流：1500～3000 A程度

【0062】なお、以上の説明は、1例であり、このほか、雰囲気としては、Ar等の不活性ガス、酸素分圧をコントロールしたN₂ガス等でもよく、その他の諸条件も使用する装置、プラズマ発生方式等により適宜選択される。

【0063】また、本発明では、上記のように高抵抗軟磁性物質の被覆を形成した軟磁性金属粒子をプラズマ活性化焼結することが好ましいが、場合によっては、両粒子を混合してプラズマ活性化焼結してもよい。

【0064】このようにして得られた本発明の複合軟磁性材料は、軟磁性金属粒子の間に、高抵抗軟磁性物質の層が介在する構造として形成されている。

【0065】この場合、高抵抗軟磁性物質の介在層と、軟磁性金属粒子との体積比は1：99～30：70程度であることが好ましい。なお、本発明の複合軟磁性材料中における軟磁性金属粒子の平均粒径は、原料粒子のそれと対応し、5～100 μm程度である。また、非磁性金属酸化物の介在層を設ける場合、この介在層と軟磁性金属粒子との体積比は0.1：99.9～30：70程度とすることが好ましい。

【0066】なお、介在層構成成分として、高抵抗軟磁性物質にかえ、非磁性物質のみを用いる場合には、複合軟磁性材料の透磁率および飽和磁束密度が磁性物質に比較して低くなってしまうため、本発明のようにすぐれた磁気特性を得ることができない。

【0067】この場合、焼結後の介在層が磁性をもっていることを確認するには、例えば、電子顕微鏡にてスピンを観測したり、あるいはビッター法等により磁区を観察したりすればよい。

【0068】本発明の複合軟磁性材料は、下記に示される諸特性を有する。

飽和磁束密度Bs：5～15 kG程度

保磁力Hc：0.05～0.3 Oe程度

初透磁率μ_i (100kHz)：50～5000程度

電気抵抗率ρ：10²～10⁷ Ω・cm、特に10⁵～10⁷ Ω・cm程度

コアロス(0.1mT25kHz)：50～3000 kW/m³、特に100～2000 kW/m³、一般に250～1500 kW/m³程度

【0069】本発明は、特に高周波用のコモンモードチョークコイルやトランス等、さらにはノーマルモードチョークコイル等のコアの製造に好適でもあり、このほか各種磁気ヘッド、高精度用CRT用コア等として用いることができる。

【0070】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0071】実施例1

下記の軟磁性金属粒子と、高抵抗軟磁性物質とを用意した。

【0072】軟磁性金属粒子A

組成(重量%)：Fe₈₅Si₁₀Al₅

Bs：11 kG

Hc：0.1 Oe

μ_i (直流)：30000

平均粒径：61.4 μm

【0073】高抵抗軟磁性物質A

Ni-Znフェライト(共沈法NiO18モル%、ZnO20モル%)

Bs：3.6 kG

Hc：1 Oe

μ_i (100kHz)：2000

ρ：10⁶ Ω・cm

平均粒径：0.05 μm

【0074】高抵抗軟磁性物質B

Ni-Cu-Znフェライト(共沈法NiO17モル%、CuO14モル%、ZnO21モル%)

Bs：2.8 kG

Hc：1 Oe

μ_i (100kHz)：2500

ρ：10⁶ Ω・cm

平均粒径：0.02 μm

【0075】高抵抗軟磁性物質C

Mg-Znフェライト(共沈法MgO24モル%、ZnO23モル%)

Bs：3.3 kG

Hc：1.5 Oe

μ_i (100kHz)：500

ρ：2.5×10³ Ω・cm

平均粒径：0.04 μm

【0076】高抵抗軟磁性物質D

Mn-Znフェライト(共沈法MnO35モル%、ZnO12モル%)

Bs：4 kG